

Vessel for polymerizing formal

Patent number: DE19735277
Publication date: 1999-02-18
Inventor: KELLER BRUNO DR (DE); DORN KLAUS DR (DE);
LACH HEINZ (DE); ALT HARTMUT (DE);
MICHELCHEN DIETRICH (DE)
Applicant: DEGUSSA (DE)
Classification:
- international: C08G2/10; C09D159/00; C08L59/02; C08L59/04;
C08G2/22; C08G2/24; C09D163/00
- european: B01J19/02; C08G2/00; C09D159/02; C09D159/04
Application number: DE19971035277 19970814
Priority number(s): DE19971035277 19970814

Report a data error here

Abstract of DE19735277

The vessel for polymerizing formals has an inner surface of polyoxymethylene homo- or copolymers. POLYMERS - The polyoxymethylene copolymers contain up to 50 (0.3-10) mol.% repeating units of formula (I). SPECIFIC SUBSTANCES - The entire vessel is coated with polyoxymethylene homo- or copolymer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 Offenlegungsschrift
①0 DE 197 35 277 A 1

②1 Aktenzeichen: 197 35 277.4
②2 Anmeldetag: 14. 8. 97
④3 Offenlegungstag: 18. 2. 99

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 G 2/10
C 09 D 159/00
C 08 L 59/02
C 08 L 59/04
// C08G 2/22, 2/24,
C09D 163/00

⑦1 Anmelder:
Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Keller, Bruno, Dr., 55263 Wackernheim, DE; Dorn,
Klaus, Dr., 63457 Hanau, DE; Lach, Heinz, 63571
Gelnhausen, DE; Alt, Hartmut, 63636 Brachtal, DE;
Michelchen, Dietrich, 63526 Erlensee, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
US 56 16 660
US 50 37 904
US 44 12 067
US 43 74 966
EP 06 95 761

Derwent-Abstract 92-136610/17 der JP 04077546;
Derwent-Abstract 89-289795/40 der JP 01213317;
Caplus-Abstract 1991:430168 der JP 03033180;
Caplus-Abstract 1991:409702 der JP 03033181;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Gefäße zur Polymerisation von Formalen sowie deren Verwendung

⑤7 Es ist bekannt, Formale in antihafbeschichteten Gefäßen zu polymerisieren. Nachteilig an diesen antihafbeschichteten Polymerisationsgefäßen ist, daß eine gewisse Haftvermittlung zwischen dem Polymer aus Formalen und den Gefäßen trotz der Antihafbeschichtung nicht zu vermeiden ist.

Dadurch, daß man Gefäße aus Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymeren, in denen die Polymerisation vonstatten geht, benutzt oder mit Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymeren beschichtete Gefäße zur Polymerisation von Formalen heranzieht, gelangte man erfindungsgemäß zu Polymerwerkstücken, welche keine Haftung zur Polymerisationsgefäßwand aufweisen.

Neue Gefäße aus Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymeren bzw. polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymerbeschichtete Gefäße, Verwendung dieser Gefäße zur Polymerisation von Formalen.

DE 197 35 277 A 1

DE 197 35 277 A 1

Beschreibung

Die Erfindung richtet sich auf Gefäße mit Oberflächen bestehend aus Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymerformmassen zur Herstellung von Homo- bzw. Copolymerisation von Formalen.

5 Ebenso beinhaltet die Erfindung die Verwendung solch vorteilhafter Gefäße.

Die Substanzpolymerisation von Trioxan erfolgt üblicherweise in Stahlgefäßen, die antihafbeschichtet sind. Diese Beschichtung besteht meist aus PTFE (Teflon) oder anderen bekannten Antihafbeschichtungen. Die Notwendigkeit einer solchen Beschichtung ist gegeben, da Polyoxymethylenrohpolymerisat sehr gut auf unbehandelte Stahloberflächen haftet.

10 Es ist jedoch selbst bei antihafbeschichteten Gefäßen erfahrungsgemäß eine gewisse Haftvermittlung zwischen Polymerisationsgut und Gefäß zu verzeichnen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, Gefäße zur Polymerisation von Formalen zu generieren, welche eine geringe Haftvermittlung zwischen dem Polymerisationsgut und der Gefäßwand besitzen.

15 Völlig überraschend wurde nun gefunden, daß Gefäße, welche Innenoberflächen aus Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymeren besitzen, besonders vorteilhaft zur Polymerisation von Formalen dienen können. Dies war so nicht vorbekannt und ebenfalls nicht naheliegend, denn die bei der Polymerisation entstehenden Temperaturspitzen von ca. 130°C könnten zu einer Verformung der Beschichtung führen und damit zu schlecht geformten Polymerwerkstücken.

Vorzugsweise ist das Gefäß zumindest auf der Innenseite mit Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymeren beschichtet.

20 Ganz besonders überraschend und nicht weniger vorteilhaft ist es, die Form, in welcher das Polymerwerkstück hergestellt wird, ganz aus Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymeren herzustellen. Diese Homo- bzw. Copolymere lassen sich sehr gut fräsen und dienen somit bevorzugt zur Herstellung von Schablonen für Präzisionswerkstücke.

Neben der überraschenden Eigenschaft, daß Hitzeeffekte keinen negativen Einfluß auf die Verformung der Gefäße oder Oberflächen besitzen, besteht zwischen der erfindungsgemäßen Oberfläche und dem Polymerwerkstück nach der Polymerisation bei Verwendung von Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymeren als Beschichtung oder Gefäßmaterial 25 eine geringere Haftung verglichen mit Materialien des Standes der Technik. Eine Verklebung oder ein Anbacken des polymeren Werkstückes ist daher mit diesen Gefäßen entgegen dem Stand der Technik nicht zu beobachten.

Die Beschichtung bzw. das Gefäß, in dem erfindungsgemäß polymerisiert wird, besteht aus handelsüblichen POM-Mischungen, in denen neben Stabilisatoren auch andere Zusatzstoffe zugegen sein können.

30 Die Zusatzstoffe können den unterschiedlichsten Verbindungsklassen entstammen und die unterschiedlichsten technischen Effekte bewirken. Als Zusatzstoffe kommen alle diejenigen Zusatzstoffe in Betracht, welche üblicherweise für die Verwendung in verstärkten oder unverstärkten Polyoxymethylen-Formmassen vorgesehen sind.

35 Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind Costabilisatoren, verstärkend wirkende Füllstoffe wie Glasfasern, Kohlefasern, Wollastonite sowie Kreide, Talkum, Ruß und Kaliumtitanate, Nukleierungsmittel, Antistatika, Licht- und Flammenschutzmittel, Gleit- und Schmiermittel, Weichmacher, Antioxidantien, Pigmente, Farbstoffe, optische Aufheller, innere Trennmittel, Schlagzähmodifizier wie Polyurethankautschuke oder Pfropfkautschuke auf der Basis einpolymerisierten (Meth)Acrylsäureestern, einpolymerisiertem (Meth)Acrylnitril und/oder einpolymerisiertem Butadien sowie Polymere wie Polyalkylenterephthalate.

Besondere Bevorzugung unter den Zusatzstoffen genießen thermoplastische Polyurethane (TPU).

40 Nähere Angaben über die obengenannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J. H. Saunders und K. C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964 oder der DE-OS 29 01 774 zu entnehmen.

Weiterhin bevorzugte Komponenten in der erfindungsgemäßen Formmasse sind zum Abfangen von Formaldehyd (Formaldehyd-Scavenger) geeignete Verbindungen, Weichmacher, Schmiermittel, Antioxidantien, Haftvermittler, Lichtstabilisatoren und Pigmente.

45 Auch als Zusatzstoffe verwendbare Polyamide sind an sich bekannt. Halbkristalline oder amorphe Harze, wie sie z. B. der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, S. 315 bis 489, John Wiley & Sons, Inc. 1988 beschrieben werden, können eingesetzt werden, wobei der Schmelzpunkt des Polyamids vorzugsweise unter 225°C, vorzugsweise unter 215°C liegt.

50 Beispiele hierfür sind Polyhexamethylenazelaensäureamin, Polyhexamethylensebacinsäureamid, Polyhexamethylen-dodekandisäureamid, Poly-11-aminoundekansäureamid und Bis-(p-aminocyclohexyl)-methandodekansäurediamid oder die durch Ringöffnung von Lactamen, z. B. oder Polylaurinlactam erhaltenen Produkte. Auch Polyamide auf der Basis von Terephthal- oder Isophthalsäure als Säurekomponente und/oder Trimethylhexamethyldiamin oder Bis-(p-aminocyclohexyl)-propan als Diaminkomponente sowie Polyamidgrundharze, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Polymeren oder deren Komponenten hergestellt worden sind, sind geeignet.

55 Als besonders geeignete Polyamide seien Mischpolyamide auf der Grundlage von Caprolactam, Hexamethyldiamin, p,p'-Diamino-dicyclohexylmethan und Adipinsäure genannt. Beispiel hierfür ist das unter der Bezeichnung Ultra-mid® 1 C von der BASF Aktiengesellschaft vertriebene Produkt.

Weitere geeignete Polyamide werden von der Firma Du Pont unter der Bezeichnung Elvamide® vertrieben.

60 Die Herstellung dieser Polyamide wird ebenfalls in der vorgenannten Schrift beschrieben. Das Verhältnis von endständigen Aminogruppen zu endständigen Säuregruppen kann durch Variation des Molverhältnisses der Ausgangsverbindungen gesteuert werden.

Der Anteil des Polyamids in der Formmasse beträgt vorzugsweise 0,005 bis 1,99 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1,5 Gew.-%.

65 Durch die Mitverwendung eines Polykondensationsprodukts aus 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) und Epichlorhydrin kann in manchen Fällen die Dispergierbarkeit der verwendeten Polyamide verbessert werden.

Derartige Kondensationsprodukte aus Epichlorhydrin und Bisphenol A sind kommerziell erhältlich. Verfahren zu deren Herstellung sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Handelsbezeichnungen der Polykondensate sind Phenoxy® (der Union Carbide Corporation) bzw. Epikote® (Firma Shell). Das Molekulargewicht der Polykondensate kann in weiten

Grenzen variieren; prinzipiell sind die im Handel erhältlichen Typen sämtlich geeignet.

Als Zusatzstoffe können Polyoxymethylen-Formmassen auch geringe Mengen eines oder mehrerer Erdalkalisilikate und/oder Erdalkaliglycerophosphate enthalten. Als Erdalkalimetalle zur Bildung der Silikate und Glycerophosphate haben sich vorzugsweise Calcium und insbesondere Magnesium vorzüglich bewährt. Anwendung finden zweckmäßigerweise Calciumglycerophosphat und vorzugsweise Magnesiumglycerophosphat und oder Calciumsilikat und vorzugsweise Magnesiumsilikat, wobei als Erdalkalisilikate, insbesondere solche bevorzugt sind, die durch die Formel



beschrieben werden, in der bedeuten

Me ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Calcium oder insbesondere Magnesium,

x eine Zahl von 1,4 bis 10, vorzugsweise 1,4 bis 6 und

n eine Zahl gleich oder größer als 0, vorzugsweise 0 bis 8.

Die Zuschlagstoffe werden vorteilhafterweise in feingemahlener Form eingesetzt. Produkte mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von kleiner als 100 µm, vorzugsweise von kleiner als 50 µm, sind besonders gut geeignet.

Als Zuschlagstoff können die Formmassen auch Mengen eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffs oder deren Mischungen enthalten.

Als verstärkend wirkende Füllstoffe seien beispielsweise Kaliumtitanat-Whisker, Kohlenstoff- und vorzugsweise Glasfasern genannt, wobei die Glasfasern z. B. in Form von Glasgeweben, -matten, -vliesen und/oder Glasseidenrovings oder geschnittener Glasseide aus alkaliarmem E-Glas mit einem Durchmesser von 5 bis 200 µm, vorzugsweise 8 bis 50 µm eingesetzt werden können, wobei die faserförmigen Füllstoffe nach ihrer Einarbeitung vorzugsweise eine mittlere Länge von 0,05 bis 1 mm, insbesondere 0,1 bis 0,5 mm aufweisen.

Andere geeignete zusätzliche Füllstoffe sind beispielsweise Wollastonit, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Quarzmehl, Silicium- und Bornitrid oder Mischungen dieser Füllstoffe.

Bevorzugte Kombinationen von Füllstoffen sind: Wollastonit mit Glasfasern, wobei Mischungsverhältnisse von 5 : 1 bis 1 : 5 bevorzugt sind.

Auch Antioxidantien, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, können eingesetzt werden.

Als besonders wirksam erwiesen haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenyl), 1,6-Hexandiol-bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]propionat (Irganox® 259), Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox® 1010), Diethylen glykol-bis-[3-(3-(tert.-butyl)-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat], oder Triethylen glykol-bis-[3-(3-(tert.-butyl)-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat] (Irganox® 245) der Firma Ciba-Geigy, das besonders gut geeignet ist.

Diese Zusatzstoffe können in der Formmasse in den unterschiedlichsten Mengen vorhanden sein, wobei sich im Einzelfall die betreffende Menge des jeweils verwendeten Zusatzstoffs danach richtet, welchen speziellen nützlichen technischen Effekt man hiermit erzielen will.

Zweckmäßigerweise werden die Zusatzstoffe in der Formmasse in den vom Stand der Technik her bekannten üblichen Mengen verwendet, wobei Mengen von 0,01 bis 40 Gew.-%, besonders vorteilhaft sind.

Verunreinigungen im Trioxan, wie etwa Aminoverbindungen, im ppm-Bereich führen jedoch dazu, daß die kationische Polymerisation von Trioxan nicht durchführbar ist. Die Verwendung solcher Formmassen als Oberfläche oder Gefäße für Polymerisationszwecke war daher wegen der oben beschriebenen im POM enthaltenen Zusatzstoffen und Stabilisatoren nicht naheliegend.

Ebenfalls beansprucht werden vorteilhafte Gefäße zur Polymerisation von Formalen. Die erfindungsgemäße Idee ist bezogen auf diese Gefäße, daß das zu polymerisierende Werkstück während seiner Genese nicht mit anderen Materialien als Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymeren in Kontakt kommt. Solche Gefäße, welche aus diesem Grund mit Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymeren beschichtet sind oder ggf. ganz aus diesen Stoffen bestehen, sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt und helfen erfindungsgemäß, teilweises oder voll ständiges Verkleben des polymeren Werkstücks mit seinem Polymerisationsgefäß nach der Polymerisation zu verhindern.

Polyoxymethylen-Homo- und/oder Copolymerisate sind im Rahmen der Erfindung sowohl ein Homopolymerisat allein, mehrere Homopolymerisate in Mischung miteinander, ein Copolymerisat allein, mehrere Copolymerisate in Mischung miteinander sowie Mischungen, die ein oder mehrere Homopolymerisate zusammen mit ein oder mehreren Copolymerisaten aufweisen.

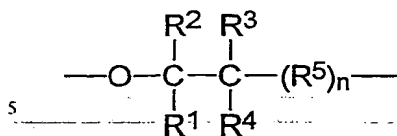
Die den Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Formmassen bildenden Polyoxymethylene können Homopolymere des Formaldehyds oder des Trioxans sein oder Copolymere des Trioxans. Sie können eine lineare Struktur aufweisen, aber auch verzweigt oder vernetzt sein. Sie können einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden.

Unter Homopolymeren des Formaldehyds oder des Trioxans werden dabei solche Polymere verstanden, deren halbacetalische Hydroxylendgruppen chemisch, beispielsweise durch Veresterung oder Veretherung, gegen Abbau stabilisiert sind. Unter Copolymeren des Trioxans werden Copolymere aus Trioxan und mindestens einer mit Trioxan copolymerisierbaren Verbindung verstanden.

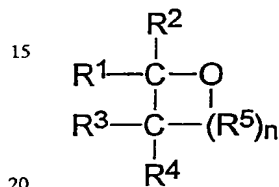
Die Homopolymerisate haben i. d. R. thermisch stabile Endgruppen wie Ester- oder Ethergruppen. Die Copolymerisate des Formaldehyds oder des Trioxans weisen vorteilhafterweise mehr als 50%, insbesondere mehr als 75%, Oxy-methylengruppen auf.

Besonders bewährt haben sich Copolymerisate, in welchen mindestens 0,1 Gew.-% Gruppen des Copolymeren enthalten sind, die mindestens zwei benachbarte Kohlenstoffatome in der Kette haben. Besondere technische Bedeutung haben Polyoxymethylene erlangt, die 1 bis 10 Gew.-% Comonomere enthalten.

Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylen copolymere bevorzugt, die neben den wiederkehrenden Einheiten -CH₂O- noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 0,3 bis 10 mol-% an wiederkehrenden Einheiten

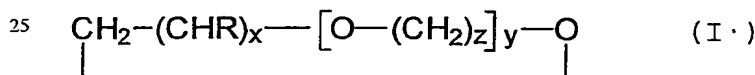


aufweisen, wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe oder eine halo-
 10 gsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, eine C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder C_1 - bis C_4 -
 haloalkylsubstituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Be-
 reich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copoly-
 mere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel



wobei R^1 bis R^5 und n die oben genannte Bedeutung haben.

Als Comonomere sind insbesondere Verbindungen der Formel



geeignet, in der R ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 6, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, der mit
 30 1, 2 oder 3 Halogenatomen, vorzugsweise Chloratomen, substituiert sein kann, einen Alkoxyethylrest mit 2 bis 6, vor-
 zugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest oder einen Phenoxyethylrest bedeutet, x eine ganze Zahl
 von 1 bis 3, wobei y gleich Null ist, y eine ganze Zahl von 1 bis 3, wobei x gleich Null und z gleich 2 ist, und z eine ganze
 Zahl von 3 bis 6, vorzugsweise 3 oder 4, darstellt, wobei x gleich Null und y gleich 1 ist.

Als cyclische Ether eignen sich vor allem Epoxide, z. B. Ethylenoxid, Styroloxid, Propylenoxid oder Epichlorhydrin,
 35 sowie Glycidylether von ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen.

Als cyclische Acetale eignen sich vor allem cyclische Formale von aliphatischen oder cycloaliphatischen α,ω -Dienen
 mit 2 bis 8, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenstoffkette in Abständen von 2 Kohlenstoffatomen
 durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, z. B.:

Glykolformal (1,3-Dioxolan),
 40 Propandiolformal (1,3-Dioxan)
 Butandiolformal (1,3-Dioxepan) und
 Diglykolformal (1,3,6-Trioxocan) sowie
 4-Chlormethyl-1,3-dioxolan,
 Hexandiolformal (1,3-Dioxonan) und
 45 Butandiolformal (1,3-Dioxacyclohepten-5).

Als lineare Polyacetale eignen sich sowohl Homo- oder Copolymere der vorstehend definierten cyclischen Acetale als
 auch lineare Kondensate aus aliphatischen oder cycloaliphatischen α,ω -Dienen mit aliphatischen Aldehyden oder Thio-
 aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd. Insbesondere werden Homopolymere cyclischer Formale von aliphatischen
 50 α,ω -Dienen mit 2 bis 8, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen verwendet, z. B. Poly-(1,3-dioxolan), Poly-(1,3-di-
 oxan) und Poly-(1,3-dioxepan).

Die Werte für die Viskositätszahl der erfindungsgemäß eingesetzten Polyoxymethylene (gemessen an einer Lösung
 des Polymeren in Hexafluorisopropanol, das mit methanolischer Natronlauge auf pH 8 bis 9 eingestellt ist, bei 25°C in ei-
 ner Konzentration von 0,3 g/100 ml) sollen im allgemeinen mindestens 160 (ml/g) betragen. Die Kristallitschmelzpunkte
 der Polyoxymethylene liegen im Bereich von 140 bis 180°C , vorzugsweise 150 bis 170°C , ihre Dichten betragen 1,38 bis
 55 $1,45 \text{ g} \times \text{ml}^{-1}$, vorzugsweise $1,40$ bis $1,43 \text{ g} \times \text{ml}^{-1}$ (gemessen nach DIN 53 479). In der Regel haben die verwendeten Po-
 lyoxymethylene ein zahlenmittleres Molekulargewicht \bar{M}_n von 2 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 100 000, und
 einen Volumen-Fließindex (melt volume rate, MVR) bei 190°C und einer Auflagekraft von 2,16 kg nach DIN ISO 1133
 von 0,5 bis $200 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$, vorzugsweise von 1 bis $70 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$.

Die erfindungsgemäß verwendeten, vorzugsweise binären oder ternären Trioxan-Copolymeren werden in bekannter
 60 Weise durch Polymerisieren der Monomeren in Gegenwart kationisch wirksamer Katalysatoren bei Temperaturen zw-
 ischen 0 und 150°C , vorzugsweise zwischen 70 und 140°C , hergestellt (vgl. z. B. DE-AS 14 20 283). Als Katalysatoren
 werden hierbei beispielsweise Lewissäuren, wie Bortrifluorid oder Antimonpentafluorid, und Komplexverbindungen
 von solchen Lewissäuren, vorzugsweise Etherate, z. B. Bortrifluoriddiethyletherat oder Bortrifluorid-di-tert.-butylether-
 rat, verwendet. Ferner sind geeignet Protonensäuren, z. B. Perchlorsäure, sowie salzartige Verbindungen, z. B. Triphē-
 65 nylmethylhexafluorophosphat oder Triethyloxoniumtetrafluoroborat, Acetylperchlorat oder Ester der Perchlorsäure,
 z. B. Methoxymethylperchlorat oder tert.-Butylperchlorat. Zur Regelung des Molekulargewichts können alle Substanzen
 verwendet werden, von denen bekannt ist, daß sie bei der Polymerisation von Trioxan als Kettenüberträger wirken. Die
 Polymerisation kann in Masse, Suspension oder Lösung erfolgen. Zur Entfernung instabiler Anteile können die Copoly-

meren einem thermischen oder hydrolytischen kontrollierten, partiellen Abbau bis zu primären Alkoholendgruppen unterworfen werden (vgl. z. B. DE-AS 14 45 273 und 14 45 294).

Die erfindungsgemäß verwendeten Homopolymeren des Formaldehyds oder des Trioxans werden ebenfalls in bekannter Weise durch katalytisches Polymerisieren des Monomeren hergestellt (vgl. z. B. DE-AS 10 37 705 und 11 37 215).

Ganz besondere Bedeutung haben Polymerisate erlangt, welche aus Trioxan und 1 bis 10 Gew.-% Ethylenoxid, 1,3-Dioxolan oder Butandiolformal aufgebaut sind. Als zusätzliche Comonomere für Trioxan können bevorzugt noch Verbindungen mit mehreren polymerisierbaren Gruppen im Molekül, z. B. Alkylglycidylformale, Polyglykoldiglycidylether, Alkandioliglycidylether, z. B. 1,4-Butandioliglycidylether oder Bis-(alkantriol)-triformale verwendet werden. Geeignet sind aber auch, insbesondere für die Herstellung von Terpolymeren des Trioxans, Diformale, z. B. Diglycerindiformal.

Üblicherweise werden sie in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge angewendet.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, sie jedoch keinesfalls einschränken.

Beispiel 1

In einem runden, mittels Spritzguß aus Ultraform® N2320 hergestellten Gefäß, mit einem oberen Durchmesser von 180 mm, einem unteren Durchmesser von 90 mm, einer Höhe von 70 mm und einer Wandstärke von 3 mm, wurde flüssiges Trioxan zusammen mit 2,7 Gew.-% 1,4-Butandiolformal, 0,2 Gew.-% Butylal bei 82°C, mit 0,24 ppm eines kationischen Initiators polymerisiert.

Das feste Polymerisat konnte nach etwa einer Minute rückstandslos aus dem Gefäß herausgenommen werden.

Beispiel 2

In einem runden, aus Ultraform® E2320 Halbzeug herausgefrästen Gefäß, mit einem Innendurchmesser von 180 mm, einer Höhe von 90 mm und einer Wandstärke von 10 mm, wurde flüssiges Trioxan zusammen mit 2,7 Gew.-% 1,4-Butandiolformal, 0,2 Gew.-% Butylal bei 82°C, mit 0,24 ppm eines kationischen Initiators polymerisiert.

Das feste Polymerisat konnte nach etwa einer Minute rückstandslos aus dem Gefäß herausgenommen werden.

Beispiel 3

In einem runden Metallgefäß, das mit einer mittels Tiefziehtechnik aus Ultraform® H2320 hergestellten Folie ausgekleidet wurde, mit einem oberen Durchmesser von 180 mm, einem unteren Durchmesser von 90 mm, einer Höhe von 70 mm und einer Wandstärke von 3 mm, wurde flüssiges Trioxan zusammen mit 2,7 Gew.-% 1,4-Butandiolformal, 0,2 Gew.-% Butylal bei 82°C, mit 0,24 ppm eines kationischen Initiators polymerisiert.

Das feste Polymerisat konnte nach etwa einer Minute rückstandslos aus dem Gefäß herausgenommen werden.

Vergleichsbeispiel 1

In einem runden PTFE-beschichteten Metallgefäß, mit einem oberen Durchmesser von 180 mm, einem unteren Durchmesser von 90 mm, einer Höhe von 70 mm und einer Wandstärke von 3 mm, wurde flüssiges Trioxan zusammen mit 2,7 Gew.-% 1,4-Butandiolformal, 0,2 Gew.-% Butylal bei 82°C, mit 0,24 ppm eines kationischen Initiators polymerisiert.

Das feste Polymerisat konnte nach etwa einer Minute nur unter Zurücklassen von fest anhaftenden Anbackungen aus dem Gefäß herausgenommen werden.

Patentansprüche

1. Gefäße zur Polymerisation von Formalen, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gefäß Innenoberflächen aus Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymeren besitzt.
2. Gefäß nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Gefäß zumindest auf der Innenseite mit Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymeren beschichtet ist.
3. Gefäß nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Gefäß ganz aus Polyoxymethylenhomo- bzw. -copolymeren besteht.
4. Verwendung von Gefäßen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur Polymerisation von Formalen.

- Leerseite -